

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : C09D 17/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/49098 (43) Date de publication internationale: 24 août 2000 (24.08.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00330 (22) Date de dépôt international: 10 février 2000 (10.02.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/01939 17 février 1999 (17.02.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): CHANE CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 3, allée de l'Orangerie, F-95600 Eaubonne (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).		(81) Etats désignés: BR, CA, CN, IN, JP, KR, MX, NO, US, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Publiée Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: ORGANIC SOL AND SOLID COMPOUND BASED ON CERIUM OXIDE AND AN AMPHIPHILIC COMPOUND AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) Titre: SOL ORGANIQUE ET COMPOSÉ SOLIDE À BASE D'OXYDE DE CERIUM ET D'UN COMPOSÉ AMPHIPHILE ET PROCÉDE DE PRÉPARATION

(57) Abstract

The invention concerns an organic sol characterised in that it comprises cerium oxide particles, an organic liquid phase and at least an amphiphilic compound selected among carboxylic acid polyoxyethylene alkyl ethers, polyethylene phosphate alkyl ethers, dialkyl sulphasuccinates and quaternary ammonium compounds. In a first embodiment, the method for preparing the sol is characterised in that it consists in mixing said amphiphilic compound and the organic liquid phase, then in dispersing the cerium oxide particles in the resulting mixture. In a second embodiment, the method consists in forming a mixture of cerium oxide and at least one said amphiphilic compound, then in dispersing said mixture in said organic liquid phase. The invention also concerns a solid compound comprising a mixture of cerium oxide and at least an amphiphilic compound selected among those mentioned above.

(57) Abrégé

L'invention concerne un sol organique qui est caractérisé en ce qu'il comprend des particules d'oxyde de cérium; une phase liquide organique et au moins un composé amphiphile choisi parmi les alkyl éthers polyoxyéthylénés d'acides carboxyliques, les alkyl éthers phosphates polyoxyéthylénés, les dialkyl sulfosuccinates et les composés d'ammonium quaternaires. Le procédé de préparation du sol, selon une première variante, est caractérisé en ce qu'on mélange le composé amphiphile précité et la phase liquide organique, puis on disperse les particules d'oxyde de cérium dans le mélange obtenu. Selon une seconde variante, on forme un mélange d'oxyde de cérium et d'au moins un composé amphiphile précité puis on disperse dans la phase liquide organique ledit mélange. La présente invention concerne aussi un composé solide qui comprend un mélange d'oxyde de cérium et d'au moins un composé amphiphile choisi parmi ceux qui ont été mentionnés plus haut.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

SOL ORGANIQUE ET COMPOSE SOLIDE A BASE D'OXYDE DE CERIUM ET D'UN  
COMPOSE AMPHIPHILE ET PROCEDE DE PREPARATION

RHODIA CHIMIE

5

La présente invention concerne un sol organique et un composé solide à base d'oxyde de cérium et d'un composé amphiphile et leurs procédés de préparation

10 Les sols ou dispersions colloïdales d'oxyde de cérium dans des milieux organiques sont connus. Toutefois, les procédés de préparation de ces sols ne permettent pas d'en obtenir une grande variété. Les sols préparés par ces procédés sont essentiellement des sols en milieu organique non polaire. Les procédés de l'art antérieur passent  
15 généralement par la préparation d'un sol aqueux dans un premier temps et, dans une deuxième étape, par la mise en contact de ce sol aqueux avec une phase organique pour effectuer le transfert de l'oxyde de cérium dans la phase organique. Une telle manière d'opérer n'est pas adaptée à la préparation de sols dans des phases polaires miscibles à l'eau. Or, les sols d'oxyde de cérium peuvent être utilisés dans des applications multiples  
20 comme la catalyse, les revêtements anti-corrosion, les peintures. Cette variété d'applications entraîne donc un besoin pour des sols de caractéristiques variées et de types différents de ceux déjà connus et aussi un besoin pour des procédés adaptés à leur préparation.

Un objet de la présente invention est de fournir de tels sols organiques

Un autre objet de l'invention est un procédé permettant l'accès à une large gamme  
25 de sols organiques et notamment aux sols dans des solvants polaires.

Dans ce but, le sol organique de l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend des particules d'oxyde de cérium; une phase liquide organique et au moins un composé amphiphile choisi parmi les alkyl éthers polyoxyéthylénés d'acides carboxyliques, les alkyl  
éthers phosphates polyoxyéthylénés, les dialkyl sulfosuccinates et les composés  
30 d'ammonium quaternaires.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un tel sol qui, selon une première variante, est caractérisé en ce qu'on mélange le composé amphiphile précité et la phase liquide organique, puis on disperse les particules d'oxyde de cérium dans le mélange obtenu. Selon une seconde variante, le procédé est caractérisé en ce qu'on  
35 forme un mélange d'oxyde de cérium et d'au moins un composé amphiphile précité puis on disperse dans la phase liquide organique ledit mélange.

Les sols de l'invention présentent l'avantage de pouvoir exister dans une large gamme de solvants, solvants polaires ou non polaires.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Pour la suite de la description, l'expression sol ou dispersion colloïdale d'oxyde de  
5 cérium désigne tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales à base d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) de cérium en suspension dans une phase liquide, lesdites espèces pouvant en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates, des citrates ou des ammoniums. On notera que dans de telles dispersions, le  
10 cérium peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et sous la forme de colloïdes.

Les particules d'oxyde de cérium présentent généralement un diamètre moyen d'au plus 100nm, plus particulièrement d'au plus 50nm et encore plus particulièrement d'au plus 20nm. Par exemple, ce diamètre peut être compris entre 5 et 10nm. On précise ici  
15 que le diamètre moyen des particules ou colloïdes doit être entendu comme désignant le diamètre hydrodynamique moyen de ces derniers, et tel que déterminé par diffusion quasi-élastique de la lumière selon la méthode décrite par Michael L. Mc CONNELL dans la revue *Analytical Chemistry* 53, n° 8, 1007 A, (1981).

Enfin, le cérium est généralement présent sous la forme de cérium IV. Le cérium  
20 peut aussi être présent sous forme d'un mélange de cérium III et de cérium IV dans des proportions respectives quelconques.

La phase liquide organique du sol de l'invention peut être à base d'un liquide ou d'un mélange de liquides organiques de nature très variée.

Le solvant ou liquide organique peut être un hydrocarbure aliphatique,  
25 cycloaliphatique inerte, ou leur mélange, tel que par exemple des essences minérales ou de pétrole pouvant contenir également des composants aromatiques. On peut citer à titre indicatif l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, le cyclohexane, le cyclopentane, le cycloheptane et les naphtènes liquides. Les solvants aromatiques tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes conviennent également ainsi  
30 que les coupes pétrolière du type ISOPAR ou SOLVESSO (marques déposées par la société EXXON), notamment le SOLVESSO 100 qui contient essentiellement un mélange de méthyléthyl et triméthylbenzène, et le SOLVESSO 150 qui renferme un mélange d'alcoyl benzènes en particulier de diméthyléthylbenzène et de tétraméthylbenzène.

On peut mettre en œuvre également des hydrocarbures chlorés tels que le chloro  
35 ou dichlorobenzène, le chlorotoluène, aussi bien que des éthers aliphatiques et cycloaliphatiques tels que l'éther de diisopropyle, l'éther de dibutyle et les cétones aliphatiques et cycloaliphatiques telles que la méthylisobutylcétone, la diisobutylcétone, l'oxyde de mésityle.

On peut aussi utiliser les cétones, comme l'acétone, les aldéhydes, les solvants azotés comme l'acétonitrile, les alcools, les acides et les phénols.

Les esters peuvent aussi être envisagés. On peut citer comme esters susceptibles d'être utilisés notamment ceux issus de la réaction d'acides avec des alcools en C1 à C8 et notamment les palmitates d'alcool secondaire tel l'isopropanol. Les acides dont sont issus ces esters peuvent être des acides carboxyliques aliphatiques, des acides sulfoniques aliphatiques, des acides phosphoniques aliphatiques, des acides alcoylarylsulfoniques, et des acides alcoylarylphosphoniques possédant environ de 10 à environ 40 atomes de carbone, qu'ils soient naturels ou synthétiques. A titre d'exemple, on peut citer les acides gras de tallol, d'huile de coco, de soja, de suif, d'huile de lin, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide stéarique et ses isomères, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide dodécylbenzènesulfonique, l'acide éthyl-2 hexanoïque, l'acide naphénique, l'acide hexoïque, l'acide toluène-sulfonique, l'acide toluène-phosphonique, l'acide lauryl-sulfonique, l'acide lauryl-phosphonique, l'acide palmityl-sulfonique, et l'acide palmityl-phosphonique.

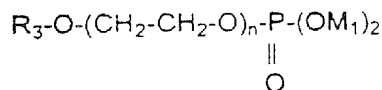
Selon une caractéristique particulièrement intéressante du sol de l'invention, la phase liquide organique est à base d'un solvant polaire ou d'un mélange de solvants polaires. Par solvant polaire on entend ceux présentant une constante diélectrique  $\epsilon_r$  supérieure à 5, telle que définie notamment dans l'ouvrage "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", C. Reichardt, VCH, 1988. Ce solvant polaire peut être choisi parmi les solvants halogénés comme le dichlorométhane; les esters du type acétate d'éthyle, palmitate d'isopropyle, méthoxy-propyl acétate; les alcools comme l'éthanol, le butanol ou l'isopropanol; les polyols tels que le propane diol, le butane diol ou le diéthylène glycol; les cétones comme la cyclohexanone ou la 1-méthylpyrrolidin-2-one.

Selon une caractéristique importante de l'invention, le sol comprend en outre un composé amphiphile. Sans vouloir être lié par une explication, on peut penser que ce composé amphiphile est adsorbé sur ou en interaction électrostatique avec les particules d'oxyde de cérium ou encore complexé avec celles-ci.

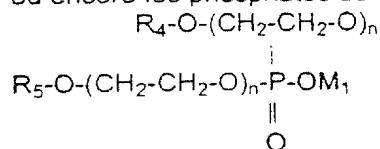
Ce composé peut être choisi tout d'abord parmi les alkyl éthers polyoxyéthylénés d'acides carboxyliques.

On entend par là les produits de formule :  $R_1-(OC_2H_4)_n-O-R_2$  dans laquelle  $R_1$  est un radical alkyl linéaire ou ramifié pouvant comprendre notamment 4 à 20 atomes de carbone,  $n$  est un nombre entier pouvant aller par exemple jusqu'à 12 et  $R_2$  est un reste d'acide carboxylique comme par exemple  $-CH_2COOH$ . Il est bien entendu possible d'utiliser ces produits en mélange. A titre d'exemple, on peut mentionner pour ce type de composé amphiphile ceux commercialisés sous la marque AKIPO<sup>®</sup> par Kao Chemicals.

Le composé amphiphile peut aussi être choisi parmi les alkyl éthers phosphates polyoxyéthylénés. On entend ici les phosphates d'alcoyle polyoxyéthylénés de formule :



ou encore les phosphates de dialcoyle polyoxyéthylénés de formule :



10

Dans laquelle  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ , identiques ou différents représentent un radical alkyl linéaire ou ramifié, notamment de 2 à 20 atomes de carbone; un radical phényle; un radical alkylaryl, plus particulièrement un radical alkylphényle, avec notamment une chaîne alkyle de 8 à 12 atomes de carbone; un radical arylalkyle, plus particulièrement un radical phénylaryl;  $n$  le nombre d'oxyde d'éthylène pouvant varier de 2 à 12 par exemple;  $M_1$  représente un atome d'hydrogène, de sodium ou de potassium. Le radical  $R_3$  peut être notamment un radical hexyle, octyle, décyle, dodécyle, oléyle, nonylphényle.

On peut citer comme exemple de ce type de composés amphiphiles ceux commercialisés sous les marques Lubrophos® et Rhodafac® vendu par Rhodia et notamment les produits ci-dessous :

- les poly-oxy-éthylène alkyl (C8-C10) ethers phosphates Rhodafac® RA 600
- le poly-oxyéthylène tri-decyl ether phosphate Rhodafac® RS 710 ou RS 410
- le poly-oxy-éthylène oleocétyl ether phosphate Rhodafac® PA 35
- le poly-oxy-éthylène nonylphenyl ether phosphate Rhodafac® PA 17
- le poly-oxy-éthylène nonyl(ramifié) ether phosphate Rhodafac® RE 610

25

Le composé amphiphile du sol de l'invention peut aussi être choisi parmi les dialkyl sulfosuccinates, et notamment les dialkyl sulfosuccinates alcalins comme les dialkyl sulfosuccinates de sodium, c'est à dire les composés de formule  $R_6-O-C(O)-CH_2-CH(SO_3M_2)-C(O)-O-R_7$  dans laquelle  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents représentent un radical alkyl de  $C_4$  à  $C_{14}$  par exemple et  $M_2$  est un métal alcalin ou un hydrogène.

30

Comme composés de ce type, on peut mentionner ceux commercialisés sous la marque Aerosol® par la société Cyanamid.

Comme autres composés amphiphiles qui conviennent pour la présente invention, on peut citer aussi les composés d'ammonium quaternaires. On peut mentionner plus particulièrement les composés mono, di ou tri alkyl ammonium, l'un des radicaux fixés sur l'atome d'azote pouvant être un radical alkyl comprenant de 1 à 3 atomes de carbone, y compris ces radicaux alkyl de 1 à 3 atomes de carbone portant des substituants inertes par exemple halogène, acétate, méthylsulfate etc... un des autres radicaux pouvant être un radical alkyl de  $C_4$  à  $C_{20}$ .

40

Le choix du composé amphiphile se fait en fonction de la nature de la phase liquide organique. Plus précisément, ce choix se fait en adaptant l'équilibre hydrophile/lipophile

du composé amphiphile au caractère hydrophile/lipophile de la phase organique. En d'autres termes, plus le solvant entrant dans la constitution de la phase organique est polaire, plus le composé amphiphile sera hydrophile.

La proportion de composé amphiphile par rapport à l'oxyde de cérium est ajustée de manière à obtenir une dispersion stable; elle est généralement comprise entre 2 et 10 molécules par  $\text{nm}^2$  de surface d'oxyde de cérium, en supposant une surface par tête complexant du cation cérium comprise entre 10 et  $80\text{\AA}^2$ .

Les sols selon l'invention présentent une concentration en composé de cérium qui peut être d'au moins 10% exprimée en poids de  $\text{CeO}_2$  par rapport au poids total de la dispersion.

Les sols organiques ainsi élaborés présentent une excellente stabilité. On n'observe pas de décantation au bout de plusieurs mois.

La teneur en eau des sols de l'invention peut être au plus égale à 1%, avantageusement à 1000ppm, de préférence à 100ppm.

La présente invention concerne aussi un composé solide qui est caractérisé en ce qu'il comprend un mélange de particules d'oxyde de cérium et d'au moins un composé amphiphile choisi parmi ceux qui ont été décrits plus haut.

Ce composé solide se présente soit sous forme d'une pâte soit sous forme d'une poudre. L'oxyde de cérium se présente dans ce composé solide sous forme de cristallites élémentaires non agrégés de taille moyenne d'environ 5nm ou agrégés en agrégats de taille moyenne pouvant aller de 200nm à 10nm environ, ces agrégats pouvant former des agglomérats qui peuvent être désagglomérables. Le composé solide présente la propriété d'être redispersible, c'est à dire de pouvoir donner un sol selon l'invention et tel que décrit plus haut lorsqu'il est mis en suspension dans une phase liquide organique.

Ce qui a été décrit plus haut par ailleurs pour la nature des particules du sol s'applique aussi ici pour le composé solide.

Les procédés de préparation du composé solide et du sol de l'invention vont maintenant être décrits.

On utilise comme produit de départ tout oxyde de cérium susceptible de pouvoir donner un sol quand il est mis en dispersion dans une phase liquide et notamment tout oxyde de cérium susceptible de se présenter sous la forme qui a été décrite plus haut au sujet du composé solide. A titre d'exemple on peut mentionner l'oxyde de cérium préparé par thermohydrolyse.

La thermohydrolyse est, pour l'essentiel, un procédé dans lequel on prépare une solution aqueuse contenant un composé soluble de cérium; on fait réagir cette solution aqueuse avec une base; on chauffe ensuite le milieu obtenu; on récupère le produit de la réaction et enfin, éventuellement, on sèche le produit récupéré. Un tel procédé est décrit dans la demande de brevet EP-A-208580 dont l'enseignement est incorporé ici.

A titre de composés solubles dans l'eau du cérium, on peut mentionner plus particulièrement les sels de cérium (IV) tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacaux par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien ou encore les sels de cérium (IV) organiques. De préférence, on utilise du nitrate cérique.

- 5        La base ajoutée à la solution peut être une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium). La réaction avec la base permet d'obtenir une dispersion contenant des ions et des colloïdes d'un composé de cérium.

- La proportion entre cette base ou solution basique et la solution de sels de cérium doit être telle que le taux de neutralisation est supérieur ou égal à 0,01 et inférieur ou égal  
10    à 3,0. Par taux de neutralisation (r) on entend le rapport suivant :

$$r = \frac{n3 - n2}{n1}$$

- 15        dans laquelle n1 représente le nombre total de moles de Ce IV présentes dans la solution après neutralisation; n2 représente le nombre de moles d'ions OH<sup>-</sup> effectivement nécessaires pour neutraliser l'acidité libre initiale apportée par la solution aqueuse de sel de cérium IV; et n3 représente le nombre total de moles d'ions OH<sup>-</sup> apportées par l'addition de la base.

- 20        La précipitation du dioxyde de cérium s'effectue par un traitement thermique de la dispersion obtenue après la réaction avec la base. La température à laquelle est mené ce traitement thermique peut être comprise entre 80°C et la température critique du milieu réactionnel, en particulier entre 80°C et 350°C, de préférence entre 90°C et 160°C.

- Ce traitement peut être conduit, selon les conditions de températures retenues, soit  
25    sous pression normale atmosphérique, soit sous pression telle que par exemple la pression de vapeur saturante correspondant sensiblement à la température du traitement thermique.

- Lorsque la température de traitement est choisie supérieure à la température de reflux (sous pression ordinaire) du mélange réactionnel (c'est-à-dire généralement  
30    supérieure à 100°C), par exemple choisie entre 120°C, plus souvent entre 150°C et 350°C, on conduit alors l'opération dans une enceinte close qui est plus particulièrement un réacteur fermé plus couramment appelé autoclave. On introduit le mélange aqueux contenant les espèces précitées dans cette enceinte, la pression nécessaire ne résultent que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de  
35    températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé varie entre une valeur supérieure à 1 Bar (10<sup>5</sup> Pa) et 200 Bar (20.10<sup>7</sup> Pa), de préférence entre 5 Bar (5.10<sup>5</sup> Pa) et 150 Bar (1,5.10<sup>7</sup> Pa). Il est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.



Le chauffage peut être conduit soit sous atmosphère d'air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures.

5 De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on peut atteindre la température réactionnelle fixée en chauffant le milieu par exemple entre 30 minutes et 4 heures, ces valeurs étant données à titre tout à fait indicatif.

A l'issue de la thermohydrolyse, on récupère un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que  
10 par exemple, élutriation, filtration, décantation, essorage ou centrifugation.

On notera qu'il est bien entendu possible de répéter une ou plusieurs fois, à l'identique ou non, une étape de chauffage (thermohydrolyse) telle que ci-dessus définie, en mettant alors en œuvre par exemple des cycles de traitements thermiques.

Le précipité est ensuite éventuellement séché.

15 Ce précipité constitue un produit de départ qui est utilisé par la suite dans les procédés de préparation du sol de l'invention qui vont être décrits ultérieurement.

On peut mentionner un autre procédé de préparation susceptible d'être mis en œuvre pour obtenir un oxyde de cérium qui peut être utilisé comme produit de départ. Ce procédé comprend les étapes suivantes :

20 - on prépare une solution ou suspension comprenant au moins un acétate ou un chlorure de cérium trivalent;

- on met en contact la solution avec un milieu basique et on maintient le mélange réactionnel ainsi formé à un pH basique;

- on récupère le précipité formé.

25 Par milieu basique on entend tout milieu présentant un pH supérieur à 7. Le milieu basique sera habituellement une solution aqueuse contenant une base. On peut utiliser notamment comme base les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la  
30 mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino terreux. On peut aussi mentionner l'urée.

La mise en contact du mélange précité et du milieu basique se fait dans des conditions telles que le pH du mélange réactionnel que l'on forme ainsi reste basique.

De préférence, cette valeur de pH sera d'au moins 9. Elle pourra être plus  
35 particulièrement d'au plus 11. Plus particulièrement encore, cette valeur pourra être comprise entre 9,5 et 11.

La mise en contact du mélange précité et du milieu basique peut se faire par introduction du mélange dans le milieu basique. Il est aussi possible de réaliser la mise

en contact en continu, la condition de pH étant réalisée en réglant les débits respectifs du mélange et de milieu basique.

Il est possible, selon une variante particulière de l'invention, de travailler dans des conditions telles que lors de la mise en contact du mélange avec le milieu basique on maintienne constant le pH du milieu réactionnel ainsi formé. De telles conditions peuvent être obtenues en ajoutant lors de l'introduction du mélange dans le milieu basique une quantité supplémentaire de base au mélange formé.

La mise en contact se fait habituellement à température ambiante.

A l'issue de la réaction, on obtient un précipité ou une suspension qui peut être séparé, si nécessaire, du mélange réactionnel par tout moyen connu. Le produit séparé peut être lavé.

Le précipité est ensuite éventuellement séché.

Ce précipité constitue aussi un produit de départ qui est utilisé par la suite dans les procédés qui vont être décrits ci-dessous.

Le procédé de préparation du sol de l'invention peut être mis en œuvre selon une première variante. Dans cette variante, on mélange le composé amphiphile précité et la phase liquide organique, puis on disperse les particules d'oxyde de cérium dans le mélange obtenu. Il est à noter que l'on peut soit introduire les particules solides dans le mélange composé amphiphile/phase organique soit verser ce mélange sur les particules d'oxyde de cérium. Une fois les particules, le composé amphiphile et la phase organique mis en présence, on agite jusqu'à l'obtention d'une dispersion colloïdale stable.

Il existe une seconde variante du procédé. Dans ce cas, on forme un mélange d'oxyde de cérium et d'au moins un composé amphiphile précité. Ce mélange peut être fait en utilisant tout moyen mécanique connu tel que le malaxage pour obtenir une pâte homogène. On obtient ainsi un composé solide tel que défini plus haut. Dans un deuxième temps, on disperse dans la phase liquide organique ledit mélange.

Une troisième variante va maintenant être décrite qui convient plus particulièrement à la préparation d'un sol en phase organique polaire.

Cette variante, pour la préparation d'un sol selon l'invention dans une phase liquide organique (a) comprend une première étape dans laquelle on forme une dispersion comprenant des particules d'oxyde de cérium et au moins un composé amphiphile du type précité dans une phase liquide organique (b) à base d'un solvant de polarité plus faible que celle du solvant de la phase liquide organique (a). On peut observer lors de la formation de cette dispersion une démixtion due à l'eau éventuellement présente dans l'oxyde de cérium hydraté de départ. Dans ce cas, on sépare l'eau démixée du reste de la dispersion.

Dans une seconde étape, on sépare la phase solide de la dispersion de la phase liquide (b) de celle-ci. Cette séparation peut se faire par toute technique convenable. On

peut ainsi effectuer la séparation par floculation par un tiers solvant ou encore par distillation. On recueille à la suite de cette séparation une phase solide qui peut être séchée et qui se présente, suivant le niveau de séchage atteint et la nature du composé amphiphile, soit sous forme de poudre soit sous forme de pâte et qui constitue un composé solide selon l'invention. Dans une dernière étape, on redisperse la phase ou le composé solide ainsi obtenu dans la phase organique (a) pour obtenir ainsi le sol recherché.

On notera enfin que les sols obtenus peuvent subir un post-traitement de déshydratation par passage sur un agent de dessiccation solide par exemple.

Les sols de l'invention peuvent être utilisés dans de nombreuses applications. On peut citer la lubrification, les céramiques. Ils peuvent être utilisés aussi comme siccatifs dans l'industrie des peintures et vernis en vue d'accélérer le séchage des huiles insaturées, sur un substrat en tant qu'agent anticorrosion, ou encore dans la préparation de compositions cosmétiques notamment dans la préparation de crèmes anti-UV.

Une autre utilisation intéressante est celle comme adjuvant de combustion dans les combustibles ou carburants liquides des générateurs énergétiques tels que moteurs à explosion, brûleurs à mazout, ou propulseurs à réaction.

Les sols de l'invention conviennent plus particulièrement comme adjuvant des gazoles pour moteur diesel.

Des exemples non limitatifs vont maintenant être donnés.

#### Exemple 1

Cet exemple illustre la préparation d'une dispersion colloïdale de  $\text{CeO}_2$  en milieu xylène.

Dans un bécher, on introduit à température ambiante 22,4 g d'un composé amphiphile de type ester phosphate polyoxyéthyléné Rhodafac RS 410, commercialisé par Rhodia et 100g de solvant Isopar à température ambiante.

On ajoute de manière progressive 40 g d'oxyde de cérium hydraté, à 65,7 % de  $\text{CeO}_2$  préparé à partir d'une solution de nitrate cérique à 100°C, par le procédé de thermohydrolyse décrit plus haut et comme dans l'exemple 1 a de EP-A-208580. On complète à 200 g au total (masse de l'hydrate + composé amphiphile + Isopar) par de l'isopar.

On laisse sous agitation jusqu'à obtention d'une dispersion colloïdale stable.

On sépare le petit volume de phase aqueuse obtenue par démixtion et la dispersion ainsi obtenue est floculée par addition d'acétone. On recueille le précipité obtenu par centrifugation et on laisse sécher à température ambiante.

4g du produit obtenu sont redispersés dans 16g de xylène à température ambiante. On obtient ainsi une dispersion colloïdale stable vis à vis de la décantation.

## Exemple 2

Cet exemple illustre la préparation d'une dispersion colloïdale de  $\text{CeO}_2$  en milieu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

5 Dans un bécher, on introduit à température ambiante 30,5g d'un composé amphiphile du type alkyl éther polyoxyéthyléné d'acide carboxylique AKIPO LF4, commercialisé par Kao Chemicals GmbH et 100g de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On ajoute de manière progressive 40g d'oxyde de cérium hydraté à 65,7% en  $\text{CeO}_2$  comme celui décrit dans l'exemple 1 et on complète à 200g au total par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'ensemble est mis sous agitation  
10 à température ambiante jusqu'à obtention d'une dispersion colloïdale stable.

On observe la démixtion d'un petit volume d'une phase limpide incolore (eau relarguée) que l'on sépare.

La dispersion ainsi obtenue est mise à évaporer à température ambiante. On obtient une pâte contenant les nanoparticules d'oxyde cérique et le composé amphiphile.

15 4g de ce produit ainsi obtenu sont mis à disperser dans 16g de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On obtient une dispersion colloïdale. Par diffusion quasi élastique de la lumière, on détermine un diamètre hydrodynamique des colloïdes compris entre 5 à 10 nm

à partir de

## Exemple 3

20 Cet exemple illustre la préparation d'une dispersion colloïdale de  $\text{CeO}_2$  en milieu acétate d'éthyle.

Dans un bécher, on introduit à température ambiante ensuite 38,6g d'un composé amphiphile Rhodafac RS 710, commercialisé par Rhodia et 200g de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On ajoute ensuite de manière progressive 40g d'oxyde de cérium hydraté à 65,7% en  $\text{CeO}_2$  comme  
25 celui décrit dans l'exemple 1 et on complète à 300g au total par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On laisse sous agitation jusqu'à obtention d'une dispersion colloïdale stable.

On observe la démixtion d'un petit volume d'une phase limpide incolore (eau relarguée) que l'on sépare.

La dispersion ainsi obtenue est mise à évaporer à température ambiante. On  
30 obtient une pâte contenant les nanoparticules d'oxyde cérique et l'agent amphiphile.

4g de ce produit ainsi obtenu sont mis à disperser dans 16g d'acétate d'éthyle. On obtient une dispersion colloïdale. Par diffusion quasi élastique de la lumière, on détermine un diamètre hydrodynamique des colloïdes compris entre 5 à 10 nm.

## 35 Exemple 4

Cet exemple illustre la préparation d'une dispersion colloïdale de  $\text{CeO}_2$  en milieu acétate d'éthyle.

Dans un bécher, on ajoute 30,5g d'un composé amphiphile AKIPO LF4 et on complète par 100g de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On ajoute à température ambiante de manière progressive 40g de l'oxyde de cérium de l'exemple 1 et on complète à 200g au total par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'ensemble est mis sous agitation à température ambiante jusqu'à obtention d'une dispersion colloïdale stable.

On observe la démixtion d'un petit volume d'une phase limpide incolore (eau relarguée) que l'on sépare.

La dispersion ainsi obtenue est mise à évaporer à température ambiante. On obtient une pâte contenant les nanoparticules d'oxyde cérique et l'agent amphiphile.

4g de ce produit ainsi obtenu sont mis à disperser dans 16g d'acétate d'éthyle. On obtient une dispersion colloïdale. Par diffusion quasi élastique de la lumière, on détermine un diamètre hydrodynamique des colloïdes compris entre 5 à 10 nm.

#### Exemple 5

Cet exemple illustre la préparation d'une dispersion colloïdale de  $\text{CeO}_2$  en milieu méthoxypropylacétate.

Dans un bécher, on introduit 38,6g d'un composé amphiphile Rhodafac RS 710 et 200g de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à température ambiante. On ajoute ensuite progressivement 40g de l'oxyde de cérium de l'exemple 1 et on complète à 300g au total par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On laisse sous agitation jusqu'à obtention d'une dispersion colloïdale stable.

On observe la démixtion d'un petit volume d'une phase limpide incolore (eau relarguée) que l'on sépare.

La dispersion ainsi obtenue est mise à évaporer à température ambiante. On obtient une pâte contenant les nanoparticules d'oxyde cérique et l'agent amphiphile.

4g de ce produit ainsi obtenu sont mis à disperser dans 16g de méthoxypropylacétate. On obtient une dispersion colloïdale. Par diffusion quasi élastique de la lumière, on détermine un diamètre hydrodynamique des colloïdes compris entre 10 et 20 nm.

Le pourcentage d'eau dans la dispersion est égal à 0,9%.

#### Exemple 6

Cet exemple illustre la préparation d'une dispersion colloïdale de  $\text{CeO}_2$  en milieu éthanol.

Dans un bécher, on introduit 38,6g d'un composé amphiphile Rhodafac RS 710, commercialisé par Rhodia et 200g de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à température ambiante. On ajoute ensuite 40g de l'oxyde de cérium de l'exemple et on complète à 300g au total par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On laisse sous agitation jusqu'à obtention d'une dispersion colloïdale stable.

On observe la démixtion d'un petit volume d'une phase limpide incolore (eau relarguée) que l'on sépare.

La dispersion ainsi obtenue est mise à évaporer à température ambiante. On obtient une pâte contenant les nanoparticules d'oxyde cérique et l'agent amphiphile.

- 4g de ce produit ainsi obtenu sont mis à disperser dans 16g d'éthanol absolu. On obtient une dispersion colloïdale. Par diffusion quasi élastique de la lumière, on détermine
- 5 un diamètre hydrodynamique des colloïdes compris entre 5 et 10 nm.

#### Exemple 7

Cet exemple illustre la préparation d'une dispersion colloïdale de  $\text{CeO}_2$  en milieu éthanol.

- 10 Dans un bécher, on introduit à température ambiante 30,5g d'un composé amphiphile AKIPO LF4 et 100g de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On ajoute ensuite progressivement 40g de l'oxyde de cérium de l'exemple 1 et on complète à 200g au total par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'ensemble est mis sous agitation et à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une dispersion colloïdale stable.

- 15 On observe la démixtion d'un petit volume d'une phase limpide incolore (eau relarguée) que l'on sépare.

La dispersion ainsi obtenue est mise à évaporer à température ambiante. On obtient une pâte contenant les nanoparticules d'oxyde cérique et l'agent amphiphile.

- 4g de ce produit ainsi obtenu sont mis à disperser dans 16g d'éthanol absolu. On
- 20 obtient une dispersion colloïdale. Par diffusion quasi élastique de la lumière, on détermine un diamètre hydrodynamique des colloïdes compris entre 5 à 10 nm.

REVENDICATIONS

- 1- Sol organique, caractérisé en ce qu'il comprend :
- 5       - des particules d'oxyde de cérium;  
      - une phase liquide organique;  
      - au moins un composé amphiphile choisi parmi les alkyl éthers polyoxyéthylénés d'acides carboxyliques, les alkyl éthers phosphates polyoxyéthylénés, les dialkyl sulfosuccinates et les composés d'ammonium quaternaires.
- 10       2- Sol selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase liquide organique est à base d'un solvant polaire.
- 3- Sol selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé amphiphile est
- 15       choisi parmi les dialkyl sulfosuccinates de sodium.
- 4- Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé amphiphile est choisi parmi les alkyl ou alkylaryl éthers phosphates polyoxyéthylénés.
- 20       5- Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant polaire est choisi parmi les solvants halogénés, les esters, les alcools.
- 6- Composé solide, caractérisé en ce qu'il comprend un mélange de particules d'oxyde de cérium et d'au moins un composé amphiphile choisi parmi les alkyl éthers polyoxyéthylénés d'acides carboxyliques, les alkyl éthers phosphates polyoxyéthylénés, les dialkyl sulfosuccinates et les composés d'ammonium quaternaires.
- 25       7- Procédé de préparation d'un sol selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on mélange le composé amphiphile précité et la phase liquide organique, puis on disperse les particules d'oxyde de cérium dans le mélange obtenu.
- 30       8- Procédé de préparation d'un sol selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on forme un mélange d'oxyde de cérium et d'au moins un composé amphiphile précité puis on disperse dans la phase liquide organique ledit mélange.
- 35       9- Procédé de préparation d'un sol selon l'une des revendications 1 à 5 comprenant une phase liquide organique (a), notamment d'un sol dans une phase organique (a) à base d'un solvant polaire, caractérisé en ce qu'on forme une dispersion comprenant des

particules d'oxyde de cérium et au moins un composé amphiphile précité dans une phase liquide organique (b) à base d'un solvant de polarité plus faible que celle du solvant de la phase liquide organique (a); on sépare la phase solide de la phase liquide (b); on disperse la phase solide ainsi obtenue dans la phase organique (a).

5

10- Procédé de préparation selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'on utilise un oxyde de cérium de départ qui a été obtenu par un procédé dans lequel on prépare une solution aqueuse contenant un composé soluble de cérium; on fait réagir cette solution aqueuse avec une base; on chauffe ensuite le milieu obtenu; on récupère le produit de la réaction et enfin, éventuellement, on sèche le produit récupéré.

10

11- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le composé soluble de cérium est choisi parmi les sels organiques ou inorganiques de cérium (IV), notamment parmi les nitrates.

15

12- Procédé de préparation selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'on utilise un oxyde de cérium de départ qui a été obtenu par un procédé dans lequel on prépare une solution ou suspension comprenant au moins un acétate ou un chlorure de cérium; on met en contact la solution avec un milieu basique et on maintient le mélange réactionnel ainsi formé à un pH basique; on récupère le précipité formé.

20

13- Utilisation d'un sol selon l'une des revendications 1 à 5 comme adjuvant des gazoles pour moteurs diesel.

25

14- Utilisation d'un sol selon l'une des revendications 1 à 5 dans la préparation de compositions cosmétiques notamment dans la préparation de crèmes anti-UV.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/00330

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C09D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 671 205 A (RHONE POULENC CHIMIE) 13 September 1995 (1995-09-13) the whole document -----	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2000

Date of mailing of the international search report

27/04/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miller, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat: I Application No

PCT/FR 00/00330

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0671205 A	13-09-1995	FR 2716388 A	25-08-1995
		FR 2726199 A	03-05-1996
		AU 698799 B	05-11-1998
		AU 1231795 A	31-08-1995
		BR 9500667 A	24-10-1995
		CA 2142931 A	19-08-1995
		CN 1115262 A	24-01-1996
		HU 70898 A	28-11-1995
		JP 7284651 A	31-10-1995

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 00/00330

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C09D17/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C09D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 671 205 A (RHONE POULENC CHIMIE) 13 septembre 1995 (1995-09-13) le document en entier -----	1-14
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  18 avril 2000		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  27/04/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Miller, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demar internationale No

PCT/FR 00/00330

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0671205 A	13-09-1995	FR 2716388 A	25-08-1995
		FR 2726199 A	03-05-1996
		AU 698799 B	05-11-1998
		AU 1231795 A	31-08-1995
		BR 9500667 A	24-10-1995
		CA 2142931 A	19-08-1995
		CN 1115262 A	24-01-1996
		HU 70898 A	28-11-1995
		JP 7284651 A	31-10-1995

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)